

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 02/090435 A1**

- (51) 国際特許分類: C08L 67/02, C08J 5/00, C08K 9/04 (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04324
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 30 日 (30.04.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-135289 2001 年 5 月 2 日 (02.05.2001) JP  
特願2001-227618 2001 年 7 月 27 日 (27.07.2001) JP
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前川 知文 (MAEKAWA, Tomofumi) [JP/JP]; 〒214-0023 神奈川県川崎市多摩区長尾4-14-8 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REINFORCED POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物

(57) Abstract: A reinforced polytrimethylene terephthalate resin composition which comprises polytrimethylene terephthalate and an inorganic filler, wherein the amount of the inorganic filler is 5 to 70 wt.% based on the whole resin composition, the inorganic filler has a layer of polytrimethylene terephthalate grafted onto the surface thereof in an amount of 0.1 to 2 parts by weight per 100 parts by weight of the inorganic filler, and the resin component has a melt viscosity as measured at 260°C and a shear rate of 1 rad/sec of 600 Pa·s or lower.

(57) 要約:

ポリトリメチレンテレフタレート及び無機充填材を含み、無機充填材の量が樹脂組成物の総重量に対して 5～70 重量%であり、無機充填材表面に存在するグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層の量が無機充填材 100 重量部当たり 0.1～2 重量部であり、該組成物中の樹脂成分の樹脂温度 260℃、せん断速度 1 rad/sec における熔融粘度が 600 Pa·s 以下である、強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。



WO 02/090435 A1

## 明 細 書

## 強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は、無機充填材で強化された強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物に関する。詳しくは、成形品外観を損なうことなく、成形品の機械的特性、特に、疲労特性が著しく改良された強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物に関するものである。

## 10 背景技術

強化ポリエステル樹脂組成物は、機械的強度、剛性、耐候性、耐熱性、寸法安定性及び耐薬品性等の諸特性に優れると共に、良好な成形品外観を有するエンジニアリング樹脂として知られており、自動車用途及び工業用途等様々な用途に応用されている。

- 15    また、自動車部品に関しては、近年、燃費向上の為の軽量化、低コスト化、部品のモジュール化や一体化の観点から、従来金属が使用されている自動車構造部品を強化熱可塑性樹脂製のものに代替する動きが顕著であり、かかる樹脂材料として、より苛酷な環境下においても優れた特性をより長く維持し得るものが強く求められている。特に、自動車外装部品及びエンジンルーム内部品用材料に要求
- 20    される重要な性能の1つに疲労特性があり、部品設計の観点から、樹脂材料の疲労特性を向上させることが必要となってきた。

このように、自動車部品等の各種構造部材に用いられる樹脂材料については、材料特性の長期信頼性を高めることがこれまで以上に要求されている。

- 強化ポリエステル樹脂の中でも、強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組
- 25    成物は、機械的特性、耐候性、耐熱老化性、成形品外観において特に優れており、幅広い分野への展開が期待されている。

しかしながら、強化ポリトリメチレンテレフタレート材料の場合、金属と比較して疲労特性等の動的機械特性に関する検討はあまり行われておらず、周期的に応力を受けるような厳しい条件下では、材料特性の長期信頼性に乏しかった。し

かも、強化ポリトリメチレンテレフタレート材料の疲労寿命の予測はもちろんのこと、疲労特性とポリマー構造の関係に対する定量的な知見はほとんどないというのが現状である。

ところで、従来、疲労特性を向上させる方法としては、樹脂材料中にガラス繊維を高濃度で含有させ初期の機械的物性を向上させることにより疲労寿命を伸ばす手法が一般的であった。しかし、部品重量の増加、外観不良等の問題が生じ、必ずしも満足できる方法ではなかった。

例えば、特開昭47-34444号によれば、ガラス繊維強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物に第3成分として多官能性化合物を配合することにより、機械的特性や耐熱性が向上することが開示されている。しかしながら、その効果は未だ不十分である上、多官能性化合物を配合するため、ガラス繊維強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物本来の低せん断速度領域での流動特性が低下してしまい、成形品の流動末端部において外観不良が生じるという問題がある。

また、特開昭53-106749号によれば、ガラス繊維強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物にビニル重合体で被覆されたガラス繊維を配合することにより、機械的強度やソリ変形が改善されることが開示されているが、未だ十分な疲労特性を発現するに至っていない。

更にまた、特開2001-172055号には、ポリブチレンテレフタレートに、表面処理したガラス繊維を配合したガラス繊維強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が開示されており、該樹脂組成物は、機械強度、耐トラッキング性及び耐加水分解性に優れていることが記載されている。しかし、依然として、機械特性及び疲労特性が不十分であり、構造部品への適用は困難であった。

本発明の目的は、強化ポリトリメチレンテレフタレート自体の優れた特性を損なうことなく、機械的特性、特に疲労特性が著しく改良された強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者等は、ポリトリメチレンテレフタレート及び無機充填材を含む樹脂組成物において、無機充填材の量を特定量とし、無機充填材表面に特定の割合でグ

ラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層を存在させ、更に、該組成物中の樹脂成分の溶融粘度を特定の範囲とすることで、成形品外観を損なわずに、機械的特性、特に疲労特性を著しく改良できることを見出し、本発明を完成するに至った。

5 すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

- (1) ポリトリメチレンテレフタレート及び無機充填材を含む強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物であって、無機充填材の量が樹脂組成物の総重量に対して5～70重量%であり、無機充填材表面に存在するグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層の量が無機充填材100重量部当たり0.1～2重量部であり、該組成物中の樹脂成分の樹脂温度260℃、せん断速度1rad/secにおける溶融粘度が600Pa・s以下である、前記樹脂組成物。
- (2) 無機充填材がガラス繊維である、上記(1)記載の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。
- (3) 無機充填材がガラス繊維とガラス繊維以外の無機充填材との併用である、  
15 上記(1)記載の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。
- (4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物からなる成形品。
- (5) 成形品が射出成形品である、上記(4)記載の成形品。

発明を実施するための最良の形態

- 20 以下、本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物について具体的に説明する。

本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物は、ポリトリメチレンテレフタレート及び無機充填材を含んでいる。

- 25 まず、本発明におけるポリトリメチレンテレフタレート（以下、「PTT」と略称することがある。）とは、酸成分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを用いたポリエステルポリマーを示している。

ここで、トリメチレングリコールとしては、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,1-プロパンジオール、2,2-プロパンジオール又はこれらの混合物の中から選ばれるが、結晶化速度の観点から1,3-プロパ

ンジオールが特に好ましい。

なお、本発明の目的を損なわない範囲で、酸成分として、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェ  
5 ノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸； $\epsilon$ -オキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシジカルボン酸を、また、グリコール成分として、エチレング  
10 リコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、ジエチレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ヒドロキノン等を用いて共重合したものも、本発明におけるP T Tに含まれる。

15 共重合する場合、共重合成分の量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に制限はないが、通常、全酸成分の20モル%以下、あるいは全グリコール成分の20モル%以下とすることが好ましい。

また、上述のポリエステル成分に分岐成分、例えばトリカルバリル酸、トリメ  
20 シン酸、トリメリット酸等の三官能又は四官能のエステル形成能を持つ酸、又はグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット等の三官能又は四官能のエステル形成能を持つアルコールを共重合してもよい。その場合、これらの分岐成分の量は、全酸成分又は全グリコール成分の1.0モル%以下、好ましくは0.5モル%以下、さらに好ましくは0.3モル%以下である。更に、P T Tはこれら共重合成分を2種類以上組み合わせ使用しても構わない。

25 強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物中におけるポリトリメチレンテレフタレートの量は、樹脂組成物の総重量に対して30～95重量%とすることが好ましい。

本発明で使用されるP T Tの製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、特開昭51-140992号公報、特開平5-262862号公報、特開平

8-311177号公報等に記載されている方法に従えば良い。

例えば、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体（例えばジメチルエステル、モノメチルエステル等の低級アルキルエステル）とトリメチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを、触媒の存在下、好適な温度・時間で加熱反応させ、更に、得られたテレフタル酸のグリコールエステルを触媒の存在下、好適な温度・時間で所望の重合度まで重縮合反応させる方法が挙げられる。

重合方法についても、特に限定されず、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、及びこれらを組み合わせた方法を利用することができる。

本発明で用いられるPTTには、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤、艶消し剤等を共重合又は混合してもよい。

本発明の樹脂組成物に用いられるPTTの極限粘度については特に制限はないが、機械特性、疲労特性の面から0.50以上であることが好ましく、0.60以上がより好ましく、0.70以上が最も好ましい。

次に、本発明で用いられる無機充填材について説明する。

本発明における無機充填材としては、目的に応じて、繊維状無機充填材、粉粒状無機充填材及び板状無機充填材からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填材が用いられる。

繊維状無機充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウムウィスカー、ウォラストナイト、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物等の繊維状無機充填材が挙げられる。なお、無機充填材と併用して、ポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機質繊維状物質も使用することができる。

ここで、強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物中のガラス繊維の平均繊維長（以下、「L」ともいう）、平均繊維径（以下、「D」ともいう）、及びアスペクト比（以下、「L/D」ともいう）については、特に限定されないが、平均繊維長は機械特性及び疲労特性の点から50 $\mu$ m以上であることが好ましく、100 $\mu$ m以上であることがさらに好ましく、150 $\mu$ m以上であることが最も

好ましい。また、平均繊維径は $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらにアスペクト比は10以上であることが好ましい。

また、炭素繊維については、平均繊維長(L)が $100\sim 750\mu\text{m}$ 、平均繊維径(D)が $3\sim 30\mu\text{m}$ 、アスペクト比(L/D)が $10\sim 100$ であるものが好ましく用いられる。さらに、ウォラストナイトは、平均繊維長が $10\sim 500\mu\text{m}$ 、平均繊維径が $3\sim 30\mu\text{m}$ 、アスペクト比(L/D)が $3\sim 100$ のものが好ましく用いられる。

粉粒状無機充填材としてはカーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、クレー、硅藻土のごとき硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナのごとき金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのごとき金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムのごとき金属の硫酸塩、その他、炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素等の各種金属粉末が挙げられる。なお、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムについては、平均粒径が $0.1\sim 100\mu\text{m}$ のものが最も好ましく用いられる。

板状無機充填材としてはタルク、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。

無機充填材の中では、成形品の機械特性及び疲労特性の面から、ガラス繊維が最も好ましく用いられる。ガラス繊維は、通常、ポリエステル樹脂に配合されるものであればよく、その種類等について特に制限はない。

また、無機充填材は一種類のみとしても、二種以上を併用してもよい。本発明においては、ガラス繊維とガラス繊維以外の無機充填材との併用、特に、ガラス繊維と粒状及び／又は板状無機充填材との併用が、機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい。

強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物中における無機充填材の量は、樹脂組成物の総重量に対して $5\sim 70$ 重量%である。 $5$ 重量%未満では機械的強度への改良効果がなく、 $70$ 重量%を越えると成形品の外観が損なわれ、かつ比重の増加につながる。

本発明においては、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物中の無機充填

材表面に、グラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層を特定の割合で存在させることが必要である。

ここで、無機充填材表面に存在するグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層とは、強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物を、ポリエステル樹脂を一般的に溶解させる溶媒（例えば、 $\alpha$ -クロロフェノール）に浸し、ポリトリメチレンテレフタレートを溶出させ無機充填材を析出させた時、溶媒中に溶出せず無機充填材表面に残るポリトリメチレンテレフタレートを主成分とする有機物層のことをいい、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグラフ分析からポリトリメチレンテレフタレートの存在が確認できるものをいう。

10 具体的には下記の方法によって得ることができる。まず、強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物中の無機充填材とグラフト化していないポリトリメチレンテレフタレートとを分離するためにH F I P（ヘキサフルオロイソプロパノール）溶媒と混合する。次に、ポリトリメチレンテレフタレートが溶解したH F I P溶液部分を除去し、残った無機充填材部分を、ポリトリメチレンテレフタレートが溶出しなくなるまで数回H F I P溶媒で洗浄し、洗浄液中にポリトリメチレンテレフタレートが溶出していないことを、I R、NMR等で確認した後、H F I Pを除去するためにエタノールで数回洗浄し、エタノールを乾燥して除去する。この様にして、樹脂組成物中から有機物層がグラフト化された無機充填材（以下、「グラフト化無機充填材」という場合がある）を取り出す。この無機充填材にグラフト化した有機物層を、グラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層という。なお、この有機物層を、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグラフ／マススペクトル（以下、P y G C／M Sという）を用いて分析することで、有機物層の主成分がポリトリメチレンテレフタレートであることを確認できる。

また、無機充填材表面に存在するグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート

25 層の量（以下、「グラフト化量」ともいう）は、上記の様にして得られたグラフト化無機充填材を用い、J I S R 3 4 2 0（強熱減量、I g . L o s s）に従って、無機充填材100重量部あたりのグラフト化量（重量部）として、次式から求めることができる。



無機充填材１００重量部あたりのグラフト化量（重量部）

$$= [(W_0 - W_1) / W_1] \times 100$$

W0：焼成前のグラフト化無機充填材の重量

W1 : 焼成後の無機充填材の重量

- この無機充填材表面に存在するグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層の量は、無機充填材100重量部あたり0.1～2重量部、好ましくは0.12～1.5重量部、さらに好ましくは0.15～1.0重量部、最も好ましくは0.20～0.7重量部である。0.1重量部未満では無機充填材表面を十分に被覆することができず、得られる組成物の機械的強度、耐疲労性が充分とはいえない。
- また、2重量部を越えると、熔融流動性が低下し射出成形時の圧力が高くなる。
- ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物中の無機充填材表面に、特定量のグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層を存在させるため、本発明においては、上記した無機充填材に表面処理を施すことが好ましい。
- 無機充填材の表面処理としては、特に制限はなく、カップリング剤やフィルム形成剤を用いて行えばよい。なお、本発明においては、カップリング剤及びフィルム形成剤を併用することが好ましい。
- カップリング剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤を挙げることができる。
- シラン系カップリング剤としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（1，1-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピル-トリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-メチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-4，5ジヒドロ

イミダゾールプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N，O－（ビストリメチルシリル）アミド、N，N－ビス（トリメチルシリル）ウレア等が挙げられる。

この中でも、 $\gamma$ －アミノプロピルトリメトキシシラン、N－ $\beta$ －（アミノエチル）－ $\gamma$ －アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ －（1，1－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のアミノシラン及びエポキシシランが経済性に優れ、取り扱い易いため、好ましく用いられる。

チタン系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（1，1－ジアリルオキシメチル－1－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネートイソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N－アミドエチル、アミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

また、フィルム形成剤としては、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、無水マレイン酸とエチレン、スチレン、 $\alpha$ －メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2，3ジクロロブタジエン、1，3－ペンタジエン、シクロオクタジエン等の不飽和単量体とのコポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー等の重合体を挙げるができる。この中でも、経済性と疲労特性が優れるという観点から、エポキシ系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、ブタジエン無水マレイン酸コポリマー、エチレン無水マレイン酸コポリマー、スチレン無水マレイン酸コポリマー、

及びこれらの混合物が特に好ましく用いられる。

このようなカップリング剤及びフィルム形成剤を用いて、無機充填材の表面処理を行うには、公知の方法によればよい。例えば、上記カップリング剤及び／又はフィルム形成剤及び有機溶媒からなる溶液又は懸濁液をいわゆるサイジング剤として表面に塗布するサイジング処理、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、レーディミキサー、V型ブレンダー等を用いてカップリング剤及び／又はフィルム形成剤を塗布する乾式混合、スプレーによりカップリング剤及び／又はフィルム形成剤を塗布するスプレー法、さらには、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレート法を挙げることができる。また、これらの方法を組み合わせた方法、例えばカップリング剤とフィルム形成剤の一部をサイジング処理により塗布した後、残りのフィルム形成剤をスプレーする方法等も挙げることができる。この中でも、経済性に優れるという観点から、サイジング処理、乾式混合、スプレー法及びこれらを組合せた方法が好ましく用いられる。

本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物は、例えば、ポリトリメチレンテレフタレート、無機充填材、及び必要に応じて加えられる添加剤等を、適切にデザインされたスクリーンを有する押出し機を用いて熔融混練して得ることができ、組成物の無機充填材表面に存在するグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層の量は、押出条件（温度、スクリーンデザイン等）、ポリトリメチレンテレフタレートの分子量や末端基濃度、ガラス繊維の表面処理手法等により、調整することが可能である。なお、本発明で規定する範囲のグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層の量が得られるのであれば、本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法については、特に制限はない。

本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物においては、組成物中の無機充填材を除いたポリトリメチレンテレフタレート部の極限粘度 $[\eta]$ に関する制限は特に無いが、機械特性、疲労特性の面から0.50以上であることが好ましく、0.60以上がより好ましく、0.70以上が最も好ましい。

極限粘度 $[\eta]$ については、オストワルド粘度計を用い、35℃において、樹脂組成物をo-クロロフェノール中に溶質（PTT成分）濃度が1.00 g/dlになるように溶解させ、不溶分（無機充填材等）が沈殿した後、その上澄み液

を用いて比粘度  $\eta_{sp}$  を測定し、下記式により求めることができる。

$$[\eta] = 0.713 \times \eta_{sp} / C + 0.1086$$

$$C = 1.00 \text{ g/dl}$$

- 更に、本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物においては、
- 5 成形品外観の面から、樹脂組成物中の無機充填材を除いた樹脂成分の樹脂温度 260℃、せん断速度 1 rad/sec における熔融粘度が、600 Pa・s 以下であり、好ましくは 500 Pa・s 以下であり、最も好ましくは 400 Pa・s 以下である。熔融粘度が 600 Pa・s を超えると、成形品末端部の外観が損なわれる。
- 10 本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物には、上記したポリトリメチレンテレフタレート及び無機充填材に加え、各種用途及び目的に応じて、その他の成分を適宜配合することもできる。

- 本発明の樹脂組成物に結晶核剤をさらに配合すると、より機械的強度の高い組成物が得られる。結晶核剤としては、無機物及び有機物のいずれも使用することができる。無機物としては、Zn 粉末、Al 粉末、グラファイト、カーボンブラック等の単体や、ZnO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等の金属酸化物、窒化アルミ、窒化硅素、窒化チタン、ボロンナイトライド等の窒化物、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>、CaSiO<sub>3</sub>、BaSO<sub>3</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等の無機塩、タルク、カオリン、
- 15 クレー、白土等の粘土類を単独又は2種以上混合して使用することができる。また、有機物としては、シュウ酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム、安息香酸カルシウム、フタル酸カルシウム、酒石酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ポリアクリル酸塩等の有機塩類、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等の高分子、高分子の架橋物等を単独又は2種以上混合して使用することができる。
- 25 これらの中でも、特に好ましいものは、ボロンナイトライド、或いはタルク、カオリン、クレー、白土等の粘土類及び有機塩類である。これら結晶核剤の配合量は、PTT100重量部に対し0.001～5重量部であるが、機械的特性の面から0.01～3重量部とすることが特に好ましい。

また、本発明の樹脂組成物に、成形性改良剤をさらに配合すると、より成形加

工特性及び成形品外観に優れた強化樹脂組成物が得られる。成形性改良剤としては、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、高級脂肪酸エステル類、高級脂肪酸アミド化合物類、ポリアルキレングリコールあるいはその末端変性物類、低分子量ポリエチレンあるいは酸化低分子量ポリエチレン類、置換ベンジリデンソルビトール類、ポリシロキサン類、カプロラク  
5 トン類が挙げられるが、特に好ましいのは、(a) 高級脂肪酸類、(b) 高級脂肪酸金属塩類、(c) 高級脂肪酸エステル類である。以下、これらの成形性改良剤について詳細に説明する。

(a) 高級脂肪酸類

10 高級脂肪酸類としては、高級飽和脂肪酸類、高級不飽和脂肪酸類、又はこれらの混合物が好ましく用いられる。

(a-1) 高級飽和脂肪酸類

高級飽和脂肪酸類としては、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、  
15 ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等、又はこれらの混合物が挙げられる。

(a-2) 高級不飽和脂肪酸類

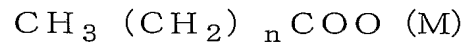
高級不飽和脂肪酸類としては、炭素数が6～22の不飽和脂肪酸が好ましく用  
20 いられ、中でも、より好ましいものとしては、例えばウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビル酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸、2-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、9-ヘキサデセン酸、ガドレイン酸、ガドエライジン酸、11-エイコセン酸等、又はこれらの混合物を挙げることができる。

25 (b) 高級脂肪酸金属塩類

高級脂肪酸金属塩類としては、高級飽和脂肪酸金属塩類、高級不飽和脂肪酸金属塩類、又はこれらの混合物が好ましく用いられる。

(b-1) 高級飽和脂肪酸金属塩類

高級飽和脂肪酸類は、下記一般式で示される。



ここで、 $n = 8 \sim 30$ の整数であり、金属元素(M)としては、元素周期律表の1A、2A、3A族元素、亜鉛、アルミニウム等が好ましい。

(b-2) 高級不飽和脂肪酸金属塩類

- 5 高級不飽和脂肪酸金属塩類としては、炭素数が6～22の不飽和脂肪酸と、元素周期律表の1A、2A、3A族元素、亜鉛又はアルミニウム等との金属塩が好ましく用いられ、中でも、より好ましいものとしては、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビル酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸、2-ヘキサデセン酸、
- 10 7-ヘキサデセン酸、9-ヘキサデセン酸、ガドレイン酸、ガドエライジン酸、11-エイコセン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩等、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

(c) 高級脂肪酸エステル類

- 本発明における高級脂肪酸エステル類は、高級アルコールと高級脂肪酸とのエ
- 15 ステル、あるいは多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル、又はこれらの混合物が好ましく用いられる。

(c-1) 高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル類

- 高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル類として、好ましいのは、炭素数8以上の脂肪族アルコールと炭素数8以上の高級脂肪酸とのエステル類である。好
- 20 ましい高級脂肪酸エステル類としては、例えばラウリルラウレート、ラウリルミリステート、ラウリルパルミテート、ラウリルステアレート、ラウリルベヘネート、ラウリルリグノセレート、ラウリルメリセート、ミリスチルラウレート、ミリスチルミリステート、ミリスチルステアレート、ミリスチルベヘネート、ミリスチルリグノセレート、ミリスチルメリセート、パルミチルラウレート、パルミチルミリステート、パルミチルステアレート、パルミチルベヘネート、パルミチルリグノセレート、パルミチルメリセート、ステアリルラウレート、ステアリルミリステート、ステアリルパルミテート、ステアリルステアレート、ステアリルベヘネート、ステアリルアラキネート、ステアリルリグノセレート、ステアリルメリセート、アイコシルラウレート、アイコシルパルミテート、アイコシルステ
- 25

アレート、アイコシルベヘネート、アイコシルリグノセレート、アイコシルメリセート、ベヘニルラウレート、ベヘニルミリステート、ベヘニルパルミテート、ベヘニルステアレート、ベヘニルベヘネート、ベヘニルアラキネート、ベヘニルメリセート、テトラコサニルラウレート、テトラコサパルミテート、テトラコサニルステアレート、テトラコサニルベヘネート、テトラコサニルリグノセレート、  
5 テトラコサニルセロテート、セロチニルステアレート、セロチニルベヘネート、セロチニルセロチネート、メリシルラウレート、メリシルステアレート、メリシルベヘネート、メリシルメリセート等、又はこれらの混合物を挙げることができる。

10 (c-2) 多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル類

多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル類は、多価アルコールとして、例えばグリセリン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,3-ペンタントリオール、エリスリット、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、マニトール、ソルビトール等が好ましく用いられ、また高級脂肪酸としては、例えばカプリン  
15 酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等が好ましく用いられる。

これら多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル類は、モノエステル類、ジエ  
20 ステル類又はトリエステルのいずれであってもかまわない。より好ましいものとしては、例えばグリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノリグノセレート、グリセリンモノメリセート等の高級脂肪酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノ又はジラウレート、ペンタエリスリトールモノ又はジラ  
25 ウレート、ペンタエリスリトールモノ又はジミリステート、ペンタエリスリトールモノ又はジパルミテート、ペンタエリスリトールモノ又はジステアレート、ペンタエリスリトールモノ又はジベヘネート、ペンタエリスリトールモノ又はジリグノセレート、ペンタエリスリトールモノ又はジメリセート等のペンタエリスリトールのモノ又はジ高級脂肪酸エステル、トリメチロ

- ールプロパンーモノー又はジーラウレート、トリメチロールプロパンーモノー又はジーミリステート、トリメチロールプロパンーモノー又はジーパルミテート、トリメチロールプロパンーモノー又はジーステアレート、トリメチロールプロパンーモノー又はジーベヘネート、トリメチロールプロパンーモノー又はジーリグ
- 5 ノセレート、トリメチロールプロパンーモノー又はジーマリセート等のトリメチロールプロパンのモノー又はジー高級脂肪酸エステル、ソルビタンーモノ、ジ又はトリーラウレート、ソルビタンーモノ、ジ又はトリーミリステート、ソルビタンーモノ、ジ又はトリーステアレート、ソルビタンーモノ、ジ又はトリーベヘネート、ソルビタンーモノ、ジ又はトリーリグノセレート、ソルビタンーモノ、ジ
- 10 又はトリーマリセート等のソルビタンーモノ、ジ、又はトリ高級脂肪酸エステル、マンニタンーモノ、ジ又はトリーラウレート、マンニタンーモノ、ジ又はトリーミリステート、マンニタンーモノ、ジ又はトリーパルミテート、マンニタンーモノ、ジ又はトリーステアレート、マンニタンーモノ、ジ又はトリーベヘネート、マンニタンーモノ、ジ又はトリーリグノセレート、マンニタンーモノ、ジ又はト
- 15 リーマリセレート等のマンニタンーモノ、ジ又はトリ高級脂肪酸エステル等、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

これら（a）高級脂肪酸類、（b）高級脂肪酸金属塩類、又は（c）高級脂肪酸エステル類等の成形性改良剤の配合量は、本発明の樹脂組成物中のPTT100重量部に対して、0.001～5重量部であることが好ましく、より好ましく

20 は0.01～3重量部である。成形性改良剤の配合量が、0.001重量部未満の場合には、金型離型性の改善がみられず、また、5重量部を越える場合には、成形品表面に、銀状を発生させたり、成形品の機械的物性を低下させる傾向にあるので好ましくない。

また、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、通常使用

25 される難燃剤、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、衝撃強度改良剤等の添加剤を配合することもできる。

さらに、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂を配合してもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン系樹脂（ゴム



強化ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂等）等が挙げられる。

上述の通り、本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、ポリトリメチレンテレフタレート、無機充填材、及び必要に応じて上記した添加剤等の混合物を単軸又は多軸の押出機、ニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサー等の公知の熔融混練機を用いて、200～400℃の温度で熔融混練する方法を挙げることができる。特に、押出機を用いて熔融混練することが簡便で望ましい。

本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物は、射出成形、押し出し成形、圧縮成形、ブロー成形等の公知の成形方法によって各種成形品に成形される。本発明の樹脂組成物から得られる成形品は、射出成形品であることが好ましい。なお、本発明の樹脂組成物を用いた場合、金型形状を変えることにより、いかなる形状の成形品も作成可能であるが、本発明の樹脂組成物から得られる成形品を優れた疲労特性が要求される自動車部品等として用いることが特に好ましい。また、本発明の樹脂組成物から得られた成形品を、振動溶着及び超音波溶着等の溶着法で溶着して一体化し、各種部品として適用することもできる。

#### 実施例

以下、実施例・比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでない。なお、樹脂組成物の解析方法、成形品物性の測定方法等は次の通りである。

(1) 無機充填材表面に存在するグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層の量（グラフト化量）

強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物5gをHFIP（ヘキサフルオロイソプロパノール）溶媒100mlに加えて、ポリトリメチレンテレフタレートを溶解させ、遠心分離（25000rpm、30min）により溶液を分離した。遠沈管にHFIP25mlを加え、30min超音波洗浄を行い、遠心分離により溶液を分離した。この操作を5回繰り返した後、80℃、10時間乾燥させ、得られた無機充填材を白金ルツボにとり、秤量後650℃、1時間焼成し、焼成後の無機充填材を秤量した。焼成前の無機充填材の重量をW0、焼成後の無

機充填材の重量をW1とし、下記式から無機充填材表面に存在するグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層の量（グラフト化量）を、無機充填材100重量部あたりのグラフト化量（重量部）として求めた。

無機充填材100重量部あたりのグラフト化量（重量部）

$$5 \quad = [(W0 - W1) / W1] \times 100$$

## (2) 熔融粘度

強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物100gをHFIP（ヘキサフルオロイソプロパノール）溶媒1000mlに加えて溶解させた（40℃、2時間攪拌）後、静置し、無機充填材が十分沈殿した後、上澄み液を回収した。その後、回収した上澄み液にクロロホルムを500ml添加して希釈した。更にアセトニトリルを滴下し、樹脂成分を沈殿させ、ガラスフィルターで濾過後、乾燥した。乾燥は風乾3時間、80℃真空乾燥10時間、120℃真空乾燥5時間の順で実施した。このようにして得られた樹脂成分を260℃で熔融させ、厚さ1.7mmのシートを作り、このサンプルを用いて熔融粘度を測定した。測定装置には、レオメトリックス社のRMS-800を用いた。上記シートを260℃、10分測定装置内で熔融滞留させた後、せん断速度1rad/sの条件で熔融粘度を測定した。

## (3) 疲労特性

射出成形機（日精樹脂製：PS40E）を用い試験片を作製した。具体的には、シリンダー温度260℃、金型温度95℃とし、強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物からASTM-D1822引張衝撃ダンベル（Type S）を成形した。

試験片の疲労特性は、振動疲労試験機（オリエンテック製：VFA-1KV A）を用い、特定の応力下での繰り返し疲労回数を測定することにより評価した。なお、測定は、引張荷重制御、チャック間距離：20mm、周囲温度：23℃、周波数：10Hz、応力モード：引張—引張、最小応力：5.4MPaの条件で行った。

## (4) 静的引張強度

射出成形機（日精樹脂製：PS40E）を用い、試験片を作製した。具体的に

は、シリンダー温度 260℃、金型温度 95℃とし、強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物から ASTM D638 TYPE I 試験片を成形した。

試験片の静的引張強度は、ASTM D638 に準じて測定した。なお、測定には引張試験機（東洋精機製：UTM25）を用い、温度：23℃、クロスヘッ

5    ドスピード：5mm/min の条件で測定した。

#### （5）成形品外観

射出成形機を用い、シリンダー温度 260℃、金型温度 95℃で、100×400×3mm の平板を成形した。成形品外観の評価は、得られた平板の流動末端部を観察することで行い、流動末端部のグロス（60°）が 60 以上であ

10    れば○、60 未満であれば×とした。

#### 〔実施例 1〕

ビスフェノール A 型エポキシエマルジョン、ウレタンエマルジョン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン及び脱イオン水からなる混合物溶液（重量比；4：2：1：93）を調製した。この混合物溶液を、熔融紡糸されてフィラメント

15    トになって出てくる 13 μm 径のガラス繊維に対して、ガラス繊維が回転ドラムに巻き取られる途中に設けたアプリーケーターによって付着させ、しかる後、乾燥して、上記混合物で表面処理されたガラス繊維束を得た。この時、混合物付着量は 0.7 重量%であった。表面処理後のガラス繊維束を 3mm の長さに切断してガラス繊維チョップドストランドを得た。

20    Shell（株）製ポリトリメチレンテレフタレート（CP-502901）70 重量部と、上記ガラス繊維チョップドストランド 30 重量部を、樹脂温度 275℃の温度で 2 軸押出機（東芝機械製；TEM58）を用いて熔融混練して、ガラス繊維濃度 30 重量%の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを得た。得られたペレットを用い、上記方法に従って、樹脂組成物の解析

25    及び成形品物性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 〔実施例 2〕

ビスフェノール A 型エポキシエマルジョンに代えて、フェノールノボラック型エポキシエマルジョンを使用した以外は、全て実施例 1 と同様の方法で強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及

び成形品物性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 3〕

- ビスフェノール A 型エポキシエマルジョン、フタル酸ジグリシジルエステルエ  
マルジョン、ウレタンエマルジョン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン及  
5 び脱イオン水からなる混合物溶液（重量比；4：3：2：1：90）をガラス繊  
維の表面処理に用いた以外は、全く実施例 1 と同様の方法で強化ポリトリメチレ  
ンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及び成形品物  
性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 4〕

- 10 ビスフェノール A 型エポキシエマルジョン、アクリル酸グリシジルエステルエ  
マルジョン、ウレタンエマルジョン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン及  
び脱イオン水からなる混合物溶液（重量比；4：3：2：1：90）をガラス繊  
維の表面処理に用いた以外は、全く実施例 1 と同様の方法で強化ポリトリメチレ  
ンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及び成形品物  
15 性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 5〕

- 無水マレイン酸及びブタジエンからなる共重合体（モル比；1：1）をアンモ  
ニア性水溶液（濃度 0.5%）に加えてよく攪拌し、得られた液に $\gamma$ -アミノプロ  
ピルトリエトキシシランを添加混合して、混合物溶液を調製した。なお、上記  
20 シラン化合物の割合は、上記共重合体 2 重量部に対して 0.6 重量部とした。上  
記混合物溶液をガラス繊維の表面処理に用いた以外は、全く実施例 1 と同様の方  
法で強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組  
成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 6〕

- 25 繊維径 10  $\mu$ m のガラス繊維を用いた以外は、全く実施例 1 と同様の方法で強  
化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の  
解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 7〕

Shell（株）製ポリトリメチレンテレフタレート（CP-502901）

5 0 重量部と、実施例 1 と同様の方法で得られたガラス繊維チョップドストランド 3 0 重量部と、林化成（株）製ウォラストナイト（VM-8 N） 2 0 重量部を、樹脂温度 2 7 5 °C の温度で 2 軸押出機（東芝機械製；TEM 5 8）を用いて熔融混練して、無機充填材濃度 5 0 重量%の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを得た。得られたペレットを用い、上記方法に従って、樹脂組成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔比較例 1〕

γ-アミノプロピルトリエトキシシラン及び脱イオン水からなる混合物溶液（重量比；1：99）をガラス繊維の表面処理に用いた以外は、全く実施例 1 と同様の方法で強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔比較例 2〕

混合物で表面処理をしないガラス繊維を用いた以外は、全く実施例 1 と同様の方法で強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔比較例 3〕

Shell（株）製ポリトリメチレンテレフタレート（CP-502901） 69.5 重量部、比較例 1 の混合物溶液で表面処理されたガラス繊維 30 重量部及び、旭化成エポキシ（株）製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（AER 6084） 0.5 重量部を樹脂温度 2 7 5 °C の温度で 2 軸押し出し機（東芝機械製；TEM 5 8）を用いて熔融混練して、ガラス繊維濃度 30 重量%の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを得た。得られたペレットを用い、上記方法に従って、樹脂組成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

25 〔比較例 4〕

ポリトリメチレンテレフタレートの代わりに、ポリプラスチック（株）製ポリブチレンテレフタレート樹脂（2002）を用いた以外は、全く実施例 3 と同様の方法で強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 1 に示す。



## 〔実施例 8〕

強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物のガラス繊維濃度を 15 重量 %とした以外は、全く実施例 1 と同様の方法で強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 〔比較例 5〕

強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物のガラス繊維濃度を 15 重量 %とした以外は、全く比較例 1 と同様の方法で強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 〔実施例 9〕

強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物のガラス繊維濃度を 50 重量 %とした以外は、全く実施例 1 と同様の方法で強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 〔比較例 6〕

強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物のガラス繊維濃度を 50 重量 %とした以外は、全く比較例 1 と同様の方法で強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物ペレットを作製し、樹脂組成物の解析及び成形品物性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

	単位	実施例 8	比較例 5	実施例 9	比較例 6
ポリマー種		PTT	PTT	PTT	PTT
ガラス繊維	重量%	15	15	50	50
ガラス繊維径	$\mu\text{m}$	13	13	13	13
グラフト化量 [(W0-W1)/W0]×100	重量部	0.21	0.07	0.18	0.06
熔融粘度 (1 rad/s)	Pa. s	230	234	229	234
繰り返し疲労回数 <23°C、10Hz>					
最大応力60MPa	回	9100	310	5200	190
最大応力40MPa	回	1700000	22000	1400000	38000
引張強度	MPa	107	96	180	166
流動末端部の外観		○	○	○	○

## 産業上の利用可能性

- 5 本発明の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物は、良好な成形品外観を有すると共に、機械的特性、特に疲労特性において著しく優れたものである。かかる樹脂組成物からなる自動車部品及び各種構造部材は、耐久性に非常に優れており、長期にわたり信頼性の高い部品である。



## 請 求 の 範 囲

1. ポリトリメチレンテレフタレート及び無機充填材を含む強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物であって、無機充填材の量が樹脂組成物の総重量に対して5～70重量%であり、無機充填材表面に存在するグラフト化ポリトリメチレンテレフタレート層の量が無機充填材100重量部当たり0.1～2重量部であり、該組成物中の樹脂成分の樹脂温度260℃、せん断速度1rad/secにおける熔融粘度が600Pa・s以下である、前記樹脂組成物。
2. 無機充填材がガラス繊維である、請求項1記載の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。
3. 無機充填材がガラス繊維とガラス繊維以外の無機充填材との併用である、請求項1記載の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。
4. 請求項1～3のいずれか1項に記載の強化ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物からなる成形品。
5. 成形品が射出成形品である、請求項4記載の成形品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04324

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C08L67/02, C08J5/00, C08K9/04										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C08L67/00-67/02										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1926-2002</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2002</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2002</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2002</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)										
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
A	JP 2000-297216 A (Teijin Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Column 1, lines 2 to 17; column 11, lines 20 to 41 (Family: none)	1-5								
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family								
Date of the actual completion of the international search 29 July, 2002 (29.07.02)		Date of mailing of the international search report 13 August, 2002 (13.08.02)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 67/02、C08J 5/00、C08K 9/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 67/00- 67/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP. 2000-297216 A (帝人株式会社) 2000. 10. 24、第1欄、第2-17行、第11欄、第20-41行 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.07.02

国際調査報告の発送日

13.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456